Über Eigenschaften des Topases $Al_2SiO_4(F,OH)_2$ und seine Synthese

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
genehmigt von der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Rolf Schober

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Mai 1940
Tag der Promotion: 30. November 1940

N 63

Referenten: Prof. Dr. Thilo
Prof. Dr. Tiede

Die Dissertation erschien in: „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft", Jahrg. 73, Nr. 11/1940, S. 1219 bis 1240.

Herrn Professor Dr. Erich Thilo, von dem ich die Anregung zu vorliegender Arbeit erhielt, möchte ich auch an dieser Stelle für die Förderung sowohl bei experimentellen als auch besonders bei theoretischen Schwierigkeiten, die im Laufe der Arbeit auftraten, meinen besten Dank aussprechen. Besonderen Dank schulde ich ihm für die Bereitwilligkeit, mir trotz der durch die Zeitumstände bedingten Erschwerungen seine beratende Unterstützung gewährt und dadurch den Abschluß der Arbeit ermöglicht zu haben.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550812_0117

Bei der röntgenographischen Untersuchung von verschiedenen natürlichen Topasen wurde gefunden, daß deren Gitter ziemlich erhebliche Unterschiede aufweisen. Diese Tatsache war der Ausgangspunkt der folgenden Untersuchungen. In Analogie zu der von S. L. Penfield und J. C. Minor[1]) gefundenen Abhängigkeit des Brechungsindex vom Fluorgehalt konnte man denken, daß auch für die mit Hilfe der Röntgenstrahlung gemessenen Gitterabstände eine gesetzmäßige Abhängigkeit von dieser Größe besteht.

Topas ist ein Aluminiumfluorsilicat der idealen Zusammensetzung $Al_2SiO_4(F,OH)_2$, wobei der Maximalgehalt an Fluor 20.65% beträgt, gewöhnlich aber ein Teil des Fluors durch Hydroxyl ersetzt ist. Mit Hilfe einer von E. Thilo[2]) gefundenen Reaktion

$$2AlF_3 + 2SiO_2 = SiF_4 + Al_2SiO_4F_2 \qquad (1)$$

sollten Topase mit maximalem Fluorgehalt hergestellt, bei diesen dann das Fluor durch Hydroxyl ersetzt und so der Zusammenhang zwischen den Röntgenbefunden und den Analysen aufgeklärt werden.

A. Die Untersuchung der natürlichen Topase.

1) Zur Fluorbestimmung.

Die Fluorbestimmung ist eine verhältnismäßig schwierige Aufgabe der analytischen Chemie, hinzu kommt, daß seine Bestimmung bei Anwesenheit von Aluminiumoxyd und Kieselsäure weiter erschwert ist. Die Analyse von Aluminiumfluorid z. B. ist nur möglich, indem man vor dem Aufschluß eine genügende Menge Kieselsäure zusetzt[3]). Zwar läßt sich Aluminiumfluorid etwa durch Schmelzen mit einer Mischung von Natriumcarbonat und Kaliumcarbonat aufschließen, doch fällt beim Behandeln der Schmelze mit Wasser sofort das Fluor als unlösliche Natrium-Aluminium-Fluor-Verbindung zum größten Teil wieder aus. Dies wird vermieden, wenn das Fluorion durch Kieselsäure als SiF_6-Ion komplex gebunden wird. Auch jetzt jedoch muß man das Aluminium bei möglichst hohem p_H ausfällen unter peinlicher Vermeidung einer lokalen Ansäuerung, was durch die Methode von Berzelius[3]) erreicht wird, die nur den Nachteil hat, daß sie sehr langwierig ist.

Nach einer Umschau unter den Bestimmungsmethoden wurde die von D. J. Pflaum und H. H. Wenzke[4]) einer näheren Prüfung unterzogen. Danach wird Fluorion durch Calcium in der Hitze unter Zusatz von Zellstoff und etwas Ammoniak gefällt und der Niederschlag auf einem Filtertiegel mit 1-proz. Essigsäure gewaschen. Nach vorsichtigem Verbrennen des Zellstoffes wird das Calciumfluorid gewogen. Als Testsubstanz wurde Lithiumfluorid verwandt, hergestellt durch mehrmaliges Eindampfen von Lithiumcarbonat in Fluorwasserstoffsäure. Die Ergebnisse zeigt folgende Tafel (1).

[1]) Ztschr. Kristallogr. **23**, 321 [1894].

[2]) Verfahren zur Herstellung von Topas in Pulverform und von porzellanähnlichen im wesentlichen aus Topas bestehenden Massen (zum Patent angemeldet).

[3]) J. Berzelius, Ann. Chim. Physique [2] **3**, 34 [1810].

[4]) Ind. engin. Chem., Analyt. Edit. **4**, 392 [1932].

Tafel 1.

Einwaage mg	Waschflüssigkeit ccm	Zusatz	mg Fluor theoretisch	mg Fluor gefunden	mg	mg × 100 Vol.
97.7	130	—	71.6	70.9	—0.7	0.54
41.8	130	—	30.6	29.8	—0.8	0.62
32.0	130	—	23.4	22.8	—0.6	0.46
50.8	400	—	37.2	35.4	—1.8	0.45
61.9	400	5 % NH_4NO_3	45.3	43.3	—2.0	0.50

Daraus ist zu ersehen, daß der Fehler der Bestimmung offenbar mit der Löslichkeit des Calciumfluorids zusammenhängt. Die Zahlen der letzten Spalte sind praktisch konstant. Zusatz von Ammoniumnitrat hat keinen merklichen Einfluß.

Um außerdem sicher zu sein, daß die Fluor-Analysen auch bei Gegenwart von Aluminiumoxyd und Kieselsäure zuverlässig sind, wurden Probeanalysen der Mischung eines chemisch reinen wasserfreien Pyrophyllits der Formel $Al_2(Si_4O_{10})O$ (Analyse[5])) mit wechselnden Mengen Lithiumfluorid ausgeführt. Der sehr reine Pyrophyllit wurde verwandt, um die beiden Bestandteile Aluminiumoxyd und Kieselsäure leicht in einem bekannten Verhältnis zu haben. Die Ergebnisse waren durchaus zufriedenstellend. Wenn man den oben empirisch gefundenen Löslichkeitsfehler berücksichtigt, ergeben sich folgende Werte:

Einwaage mg	F theor.	F gefunden	SiO_2 theor.	SiO_2 gefunden	Al_2O_3 theor.	Al_2O_3 gefunden
101.3 Pyr. + 15.8 LiF .	11.6	11.3	71.1	70.6	30.2	30.5
107.5 Pyr. + 5.5 LiF . .	4.0	3.9	75.5	75.3	32.0	32.4

Nach diesen vorbereitenden Arbeiten konnte an die Analyse der natürlichen Topase gegangen werden.

2) Analyse der natürlichen Topase.

Drei natürliche Topase (Lieferung von Firma Krantz in Bonn) wurden analysiert, Nr. 1 Fundort Ouro Preto (Brasilien), Nr. 2 Fundort Spitzkopje (Südwestafrika), Nr. 3 Fundort Schneckenstein (Sachsen). Nr. 1 und 2 waren bräunlich und undurchsichtig, Nr. 3 farblos und durchsichtig. Verwandt wurden Krystallbruchstücke von etwa 0.4 mm Größe. Die Analyse ergab folgende Werte (Mittel aus mehreren Analysen):

Nr.	Fundort	In Prozenten SiO_2	Al_2O_3	F	Na_2O	CaO	MgO	AlOF	AlOOH	Gesamt-H_2O
1	Ouro P. .	32.39	57.39	12.26	0.17	0.17	0.22	40.00	27.54	3.65
2	Spitzk. . .	32.67	57.94	17.71	0.17	0.37	0.50	57.77	10.42	—
3	Schneck.	32.24	54.54	13.49	0.12	0.19	0.08	43.98	21.65	4.99

Auf die Kationensumme = 6 berechnet ergibt sich folgende Tafel:

Nr.	Fundort	SiO_2	AlOF	AlOOH	Na_2O	CaO	MgO
1	Ouro Preto	1.966	2.348	1.669	0.004	0.004	0.009
2	Spitzkopje	1.965	3.368	0.628	0.007	0.013	0.019
3	Schneckenstein.	1.941	2.566	1.305	0.004	0.005	0.004

[5]) E. Thilo, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **212**, 369 [1933].

Die Verhältnisse $AlO(F,OH)$ zu SiO_2 sind demnach (ideal 2 : 1):

Fundort	$AlO(F,OH)$	SiO_2
Ouro Preto	2×2.008	1.966
Spitzkopje	2×1.998	1.965
Schneckenstein	2×1.935	1.941

Wasser ist als Differenz genommen. K und Li wurden spektroskopisch in dem Alkalirückstand nicht gefunden. Auf Chrom, Mangan und Eisen wurde sehr eingehend geprüft, doch ohne Erfolg. Es wurde angenommen, daß diese Metalle unter Umständen die Färbung der Topase hervorrufen könnten, doch sind, selbst wenn sie dies tun sollten, die Mengen so gering, daß sie sich dem Nachweis entziehen. Man kann sich nun den Topas zusammengesetzt denken aus SiO_2 und $2AlO(F,OH)$. Die Darstellung der Analyse wird besonders anschaulich, wenn man nach diesem Prinzip die Summe bildet. Die Summe $SiO_2 . Na_2O . CaO . MgO . AlOF . AlOOH$ beträgt bei dem Topas von Ouro Preto 100.49%, Spitzkopje 101.90%, Schneckenstein 98.26%. Das bedeutet für den Topas Ouro Preto, daß, wenn man die 0.49% nicht als Analysenfehler ansieht, offenbar nicht alles AlOOH als solches vorhanden ist, sondern 0.49% Wasser davon abzuziehen sind. Es müssen Stellen des Gitters mit O statt mit 2OH besetzt sein. Für den Topas Spitzkopje folgt daraus, daß überhaupt kein Wasser, auch nicht in der Form von OH, vorhanden ist; denn selbst wenn von der Summe 101.90 das Wasser der 10.42% AlOOH abgezogen wird, bleiben noch 100.33% übrig. Die 0.33% mögen Analysenfehler sein. Zwingend muß man also annehmen, daß hier nicht OH-Gruppen neben Fluor vorhanden sind, sondern Sauerstoff. Der Topas Schneckenstein enthält nicht nur alles „ideale" Hydroxyl, sondern daneben noch 1.74% Wasser. — Die Topase sind in den Tafeln mit abnehmender Gitterkonstante geordnet (s. nächsten Absatz).

3) Vergleich der analytischen und röntgenographischen Untersuchung.

Von den drei Topasen wurden Pulverdiagramme in einer Kamera von 57.3 mm Durchmesser mit ungefilterter Fe_K-Strahlung (1-stdg. Belichtung bei 30 kV und 10 mA) hergestellt. Die in der Tafel 2 (S. 9) angegebenen Linienlagen sind nach Eichung mit Natriumchlorid nach der Formel von Hadding auf die Stäbchendicke korrigiert.

Danach nimmt die Aufweitung vom Topas Schneckenstein über Spitzkopje zum Ouro Preto zu, und zwar betragen die Aufweitungen, auf die errechnete Kantenlänge der Elementarzelle des Topases Schneckenstein bezogen:

Elementarkante	Schneckenstein in Å	Aufweitung bei Ouro Preto	Aufweitung in %
a	4.641	0.023	0.47
b	8.783	0.047	0.57
c	8.378	0.027	0.37

Der Vergleich mit dem Fluorgehalt zeigt, daß kein einfacher Zusammenhang mit der Aufweitung besteht. Es hat den Anschein, daß sich Topas in dieser Beziehung ähnlich verhält wie Apatit, bei dem die Pulveraufnahmen

von Fluor- und Hydroxylapatit ebenfalls keinen Hinweis auf eine solche Abhängigkeit geben[6]).

Ob die Beimengungen an Alkali und Erdalkali für die Gitterdifferenzen verantwortlich zu machen sind oder die abnorme Zusammensetzung des Topases Schneckenstein, kann zunächst nicht entschieden werden. Es wird später (S. 22), bei Besprechung ähnlicher Gitteraufweitungen bei synthetischen Topasen, näher darauf eingegangen werden.

Um weiteres Material über den Zusammenhang zwischen Fluorgehalt und Gitterkonstante zu erhalten, wurde an die Herstellung künstlicher Topase gegangen nach der schon erwähnten Reaktion

$$2AlF_3 + 2SiO_2 = SiF_4 + Al_2SiO_4F_2 \quad (1).$$

Um über die Eigenschaften des Aluminiumfluorids und die mögliche Existenz einer AX_2-Verbindung AlOF, mit der die Topasbildungsreaktion vielleicht nach folgender Gleichung vor sich gehen würde,

$$2AlOF + SiO_2 = Al_2SiO_4F_2 \quad (2)$$

Klarheit zu haben, wurde zunächst das Aluminiumfluorid selbst untersucht.

B. Die thermische Hydrolyse des Aluminiumfluorids.

1) Die Darstellung des Aluminiumfluorids.

Als geeignetes Darstellungsverfahren für wasserfreies Aluminiumfluorid wurde das von W. Biltz und E. Rahlfs[7]) gewählt. Wasserfreies Aluminiumfluorid ist deshalb nicht leicht zugänglich, weil man durch Entwässern seiner Hydrate nicht zu der wasserfreien Verbindung gelangt. Das aus den wasserreicheren Hydraten bei 210—250° entstehende Halbhydrat[8]) gibt das restliche Wasser erst bei 500—600° ab, einer Temperatur, bei der gleichzeitig schon die Hydrolyse des Aluminiumfluorids einsetzt.

Aus einer Lösung von reinstem Aluminiumchlorid gefälltes und tagelang bis zur Chlorfreiheit ausgewaschenes Aluminiumhydroxyd wurde in 40-proz. Fluorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung mit einer konzentrierten Ammoniumfluorid-Lösung versetzt, wobei der Ammoniumkryolith, $(NH_4)_3AlF_6$, ausfiel. Dieser wurde in Platingefäßen im trocknen Stickstoffstrom thermisch zersetzt bei einer Temperatur von 500—600°, wobei sich Ammoniumfluorid verflüchtigt und reines Aluminiumfluorid übrigbleibt. Von den erhaltenen Produkten wurden Analysen gemacht, erstens durch Verglühen zu Aluminiumoxyd, zweitens durch Fluorbestimmung. Die Ergebnisse zeigen, daß reinstes Aluminiumfluorid vorlag:

Einwaage	Al_2O_3		Fluor	
AlF_3 mg	theoretisch	gefunden	theoretisch	gefunden
140.3	85.2	85.4		
90.5			61.4	61.1

Es sei erwähnt, daß trotz der guten Übereinstimmung der Werte auf den Filmen auch der besten Produkte ganz schwache Andeutungen der stärksten Korundlinien auftraten, der sich wahrscheinlich aus Spuren von vorhandenem Hydroxyd bilden kann.

Das Verglühen des Aluminiumfluorids zu Aluminiumoxyd zum Zwecke der Analyse muß mit einigen Vorsichtsmaßregeln geschehen. Man darf die Anfangstemperatur nicht über 800° wählen, da sich sonst Aluminiumfluorid verflüchtigt. Bei entsprechenden Versuchen, bei denen der Tiegel in einen auf 900° erhitzten Ofen gestellt wurde, zeigte sich der obere und äußere Tiegelrand von einer feinen Aluminiumoxydschicht bedeckt, die von vorher aufgedampftem Aluminiumfluorid stammte. — Das auf die beschriebene Weise gewonnene Präparat ist sehr feinkörnig.

[6]) Vergl. dazu G. Trömel, Ztschr. physik. Chem. (A) **158**, 422 [1932].

[7]) Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **166**, 370 [1927]; s. a. Engl. Pat. 423601, C. **1935** II, 571. [8]) J. A. A. Ketelaar, Ztschr. Kristallogr. **85**, 119—131 [1933].

Tafel 2. Linienlagen der Pulveraufnahmen der Topase.

Intensitäten: sst = sehr stark, st = stark, s = schwach, ss = sehr schwach, sss = sehr sehr schwach.

Ouro Preto		Spitzkopje		Schneckenstein		Synthet. Topas	
I	2 ϑ	I	2 ϑ	I	2 ϑ	I	2 ϑ
ss	27.1	s	27,1	ss	27.3	sss	27.3
				sss	29.5	sss	29.4
st	30.0	st	30.1	st	30.3	st	30.1
s	31.4	ss	31.6	ss	31.9	sss	31.0
						ss	32.7
				sss	34.6		
st	34.9	st	34.9	st	35.4	sst	35.1
		ss	37.3	s	37.3	ss	37.2
st	38.3	sst	38.5	sst	38.6	st	38.4
ss	41.1	ss	41.5	sss	41.7		
ss	43.4	ss	43.5	ss	43.7	sss	43.4
				sss	45.0		
		ss	46.1	s	46.1	s	45.8
ss	47.5			sss	47.9	sss	47.8
st	48.1	st	48.4	st	48.7	st	48.3
s	49.0	s	49.4	s	49.7	ss	49.2
ss	50.1	ss	50.7	sss	50.7	s	50.3
				sss	51.4		
ss	51.7	s	52.0	ss	52.4	sss	51.9
ss	52.6	ss	53.1	ss	53.3	sss	52.7
sss	53.6			sss	54.2		
sst	54.4	sst	54.9	sst	55.0	sst	54.7
st	55.7	st	56.2	st	56.4	st	55.9
s	57.8	ss	58.5	ss	58.5	s	58.0
sss	59.4	sss	60.1	sss	60.2	ss	59.8
st	62.2	st	62.5	st	62.5 63.3	st	62.3
s	63.6	s	64.1	s	64.3	diffus	
s	64.7	ss	65.3	s	65.4		
ss	65.6	ss	66.2	ss	66.2		
sss	69.7			sss	70.2		
st	70.3	st	71.0	st	71.1	st	70.4
s	73.0	s	73.6	s	73.7	s	73.3
ss	74.2	sss	74.7	ss	75.0		
ss	76.0	ss	76.7	ss	76.8	sss	76.4
sss	77.0	ss	77.7	sss	77.9		
st	78.2	st	78.8	st	79.0	st	78.2
sss	78.9			sss	79.7		
ss	80.2	ss	81.0	ss	81.1	ss	80.3
ss	81.2			sss	81.9		
s	82.5	s	83.2	ss	83.3	s	82.4
s	83.6	s	84.5	s	84.4	s	83.9
sss	84.5			sss	85.2		
st	85.5	st	86.2	st	86.3	sst	85.9
s	86.6			s	87.4	s	87.0
st	87.4	st	87.7	st	87.9	st	87.7
s	88.0	ss	88.6	ss	88.8		
ss	89.1	ss	89.7	ss	89.8	ss	89.4

Tafel 2 (Fortsetzung).

Ouro Preto		Spitzkopje		Schneckenstein		Synthet. Topas	
I	2 ϑ	I	2 ϑ	I	2 ϑ	I	2 ϑ
sst	90.8	sst	91.4	sst	91.4	st	90.9
ss	91.9	ss	92.5	ss	92.4		
ss	93.2	s	94.1	ss	94.1	s	93.5
sss	95.9	ss	96.7	ss	96.8	s	96.2
s	97.8	s	98.4	s	98.6	s	98.0
ss	98.9	ss	99.5	sss	99.7		
s	100.8	s	101.5	s	101.6	s	101.6
sss	101.9	ss	102.8	sss	102.8		
ss	103.1	ss	103.6	ss	103.7	ss	103.0
				ss	104.4		
s	105.2	s	105.6 106.3	s	105.6 106.3	s	105.3
ss	106.9	ss	107.4	ss	107.8	ss	107.1
ss	110.7	sss	111.4	sss	111.5		
		s	113.0	s	112.9		
ss	113.5	ss	113.9	ss	114.0		
s	114.5	s	114.9	s	115.0		
ss	115.5	s	116.1	ss	116.2		
sss	116.6	ss	117.5	sss	117.5		
sss	119.5			sss	119.1 119.8		

2) Versuche zur Darstellung von AlOF.

Man konnte erwarten, daß, falls eine Verbindung AlOF überhaupt existiert, sie durch Erhitzen von Aluminiumfluorid mit Aluminiumoxyden zu erhalten war, etwa nach folgenden Reaktionsgleichungen

$$AlF_3 + Al_2O_3 = 3\,AlOF \qquad (3)$$

oder

$$AlOOH + AlF_3 = 2\,AlOF + HF \qquad (4)$$

Demzufolge wurden entsprechende Mischungen erhitzt, wobei jedoch beobachtet wurde, daß auch bei der Reaktion nach Gleichung (3) durch den Feuchtigkeitsgehalt der Ofenatmosphäre eine Fluorwasserstoffentwicklung auftrat. Der Versuch (3) wurde deshalb in einem evakuierten Quarzgefäß vorgenommen, das in einem Tiegelofen auf verschiedene Temperaturen erhitzt wurde. Trotzdem zeigte sich eine Schwierigkeit, die im Laufe der Arbeiten noch häufiger begegnete, nämlich daß es ohne besondere Maßnahmen unmöglich ist, so feine Pulver wie das Aluminiumfluorid aus der thermischen Zersetzung völlig wasserfrei zu erhalten. Vergl. hierzu G. Trömel und W. Ehrenberg[9]), die ganz Analoges bei der Untersuchung des Apatits fanden. Immer wies das Quarzgefäß kleine Ätzspuren durch gebildeten Fluorwasserstoff auf.

Bei diesen Versuchen nach den Gleichungen (3) und (4) wurden auf den von den Produkten angefertigten Debye-Diagrammen nicht den Ausgangsstoffen zukommende Linien gefunden, und zwar besonders deutlich bei solchen Versuchen, bei denen Aluminiumfluorid und Aluminiumoxyd bei Zutritt von Luft erhitzt wurden. Deshalb wurde systematisch reines Aluminiumfluorid

[9]) Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **241**, 107 [1939].

bei verschiedenen Temperaturen im offnen Tiegelofen erhitzt, in der Hoffnung, daß die Hydrolyse, die nach der Gleichung

$$2AlF_3 + 3H_2O = Al_2O_3 + 6HF \qquad (5)$$

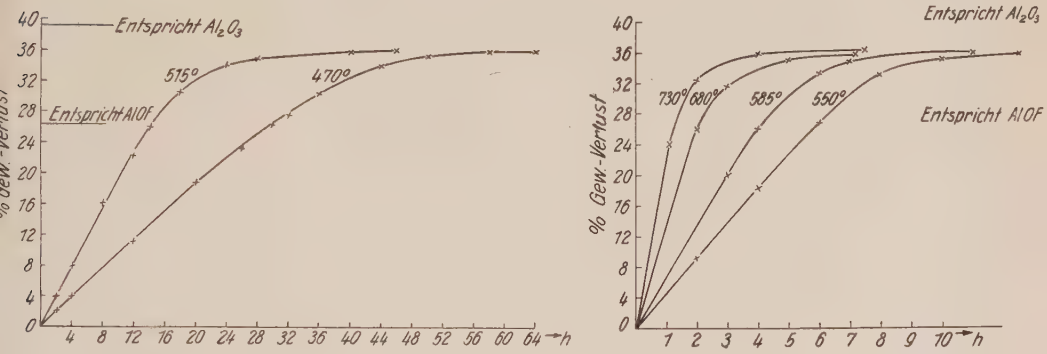
vor sich gehen könnte, bei der Stufe AlOF haltmachen würde. Es stellte sich später heraus, daß es sich nicht um Linien des angenommenen AlOF handeln kann, vielmehr um einen neuen Stoff, der im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

3) Die Hydrolyse des AlF_3 und die daraus entstehenden Produkte.

a) Die Gewichtsverlust-Kurven.

Größere Mengen von Aluminiumfluorid (etwa 0.5 g) wurden in Platingefäßen bei verschiedenen Temperaturen der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, und der Fortschritt der Hydrolyse an der Gewichtsabnahme und röntgenographisch verfolgt. Die Gewichtsabnahme konnte als sicheres Kriterium für den Verlust an Fluor gelten, da bei den in Frage kommenden Temperaturen oberhalb 500° sicher keine Aluminiumoxyd-Hydrate mehr beständig sind. Die Abbild. 1 zeigt entsprechende Kurven.

Es liegen hier ähnliche Verhältnisse vor wie bei der Entwässerung von Hydroxyden. Ganz entsprechende Kurven haben H. Schwiersch[10]) und



Abbild. 1. Hydrolysekurven des Aluminiumfluorides.

H. Achenbach[11]) bei dem thermischen Abbau von natürlichen und synthetischen Hydroxyden des Aluminiums und Eisens, ferner auch E. Thilo und H. Schünemann beim Entwässern von Pyrophyllit[12]) aufgenommen. Der etwas veränderte Reaktionsverlauf, hier der Ersatz von Fluor durch Hydroxyl und nachfolgende Abspaltung von Wasser, dort die Wasserabgabe, ändert an der typischen Art solcher Vorgänge nichts.

Zunächst zeigt sich, daß die Hydrolyse nicht bei einem Zwischenprodukt AlOF haltmacht. Die Versuche, im Verein mit den noch zu besprechenden Röntgenaufnahmen, beweisen eindeutig, daß die Darstellung eines AlOF zumindest auf diesem Wege nicht möglich ist. Es fällt aber auf, daß alle Versuchsreihen in den Temperaturgrenzen von 470—730° einem Endprodukt zuzustreben scheinen, das noch Fluor enthält, und zwar stets nahezu denselben

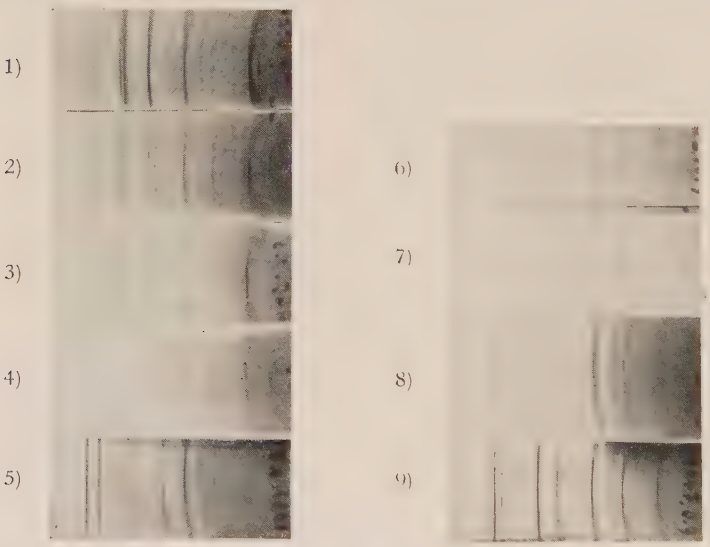
[10]) Chem. d. Erde **8**, 252—312 [1933]. [11]) Chem. d. Erde **6**, 308—356 [1931].
[12]) E. Thilo u. H. Schünemann, Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **230**, 321 [1937].

Wert. Nachdem die qualitative Prüfung die Anwesenheit von Fluor ergeben hatte, wurden Analysen zweier Produkte ausgeführt, die 4.08% für das bei 730° bzw. 4.72% Fluor für das bei 550° dargestellte ergaben, was einem Oxyfluorid etwa der Zusammensetzung $Al_7O_{10}F$ entsprechen würde.

Da die Reaktionen in einem Tiegelofen vorgenommen wurden, mußte daran gedacht werden, daß das aus Fluorwasserstoff und der Ofenwand entstehende Siliciumfluorid u. U. mit in Reaktion trat. Es wurden deshalb Versuche über freier Flamme ausgeführt, die das Auftreten von Siliciumfluorid ausschlossen. Die Kurven zeigten denselben Verlauf.

b) Die röntgenographische Untersuchung.

Bei allen Versuchen der Hydrolyse von Aluminiumfluorid traten schon nach etwa 10% Gewichtsverlust neue Linien auf, die nicht der Muttersubstanz Aluminiumfluorid zukamen. Bei Versuchen unter 500° (470 und 490°) gelang es nicht, die Linien des Aluminiumfluorids auf den Filmen völlig zum Verschwinden zu bringen. Das Aluminiumfluorid wird anscheinend in dem Oxyfluorid so eingeschlossen, daß eine Beendigung der Reaktion unmöglich ist. (Die Hydrolyse bei 470° wurde auf 64 Stdn. ausgedehnt, wobei zuletzt die Gewichtsabnahme nur noch wenige Zehntel mg während 10 Stdn. betrug; s. Film 2, Abbild. 2). Führt man dagegen die Hydrolyse bei 550° durch (s. Film 4), so erhält man Aufnahmen, die nur die neuen Linien enthalten. Von 600° an tritt neben dem fluorhaltigen Oxyd schon α-Oxyd auf, wie z. B. die Aufnahme eines bei 730° hergestellten Produktes zeigt (s. Film 6). Bis 800°



Abbild. 2. Vorgänge bei der Hydrolyse des Aluminiumfluorides.

etwa bilden sich nebeneinander das genannte Oxyfluorid und α-Aluminiumoxyd. Bei höheren Temperaturen geht Aluminiumfluorid völlig in α-Aluminiumoxyd über, während das Oxyfluorid, wenn es erst einmal vorliegt, nur oberhalb 1000° zu zerstören ist. Es ist außerordentlich schwierig, die letzten Spuren Fluor zu entfernen.

Abbild. 2 veranschaulicht die verschiedenen Umwandlungsphasen bei der Hydrolyse des AlF_3.

Film 1 zeigt reines Aluminiumfluorid.

Film 2 zeigt das Endprodukt der Hydrolyse bei 470° nach 64 Stunden. Es sind neben den neuen Linien des Oxyfluorids noch deutlich solche von Aluminiumfluorid zu erkennen.

Film 3 zeigt das Produkt der Hydrolyse bei 515° nach 20 % Gewichtsverlust mit Linien von Aluminiumfluorid und dem Oxyfluorid.

Film 4 zeigt nur die Linien des neuen Stoffes, bei 550° hergestellt.

Film 5 (Temperatur der Hydrolyse 600°) zeigt wiederum reines Oxyfluorid, in den Intensitäten aber merkwürdig verschieden von Film 4. Es wurde immer beobachtet, daß bei Produkten der Bildungstemperatur bis 550° die Intensitäten andere waren als bei solchen ab 600°. Ob es sich um reine Korngrößenwirkungen als Folge der mit der Temperatur zunehmenden Krystallisation oder um das Auftreten einer neuen Modifikation handelt, konnte bisher nicht entschieden werden. Die Lage der Hauptlinien ist jedenfalls unverändert (s. **Tafel 3**).

Das Produkt von Film 6 wurde bei 730° hergestellt und zeigt Oxyfluorid mit α-Aluminiumoxyd.

Film 7 zeigt zum Vergleich reines α-Aluminiumoxyd.

Film 8 zeigt das Produkt von 5, 18 Stdn. auf 890° erhitzt. Zwar tritt α-Aluminiumoxyd auf, doch ist es nicht möglich, bei dieser Temperatur alles Oxyfluorid abzubauen. Dies gelingt erst über 1000°.

Film 9 zeigt dasselbe Produkt, $1^1/_2$ Stdn. auf 1100° erhitzt. Es ist reines α-Aluminiumoxyd geworden.

In Tafel 3 (S. 14/15) sind die 2 ϑ-Werte, nach Eichung mit Natriumchlorid auf die Stäbchendicke korrigiert, zusammengestellt. Zum Vergleich sind die Linien von Aluminiumoxyd und Aluminiumfluorid mit angegeben. Auf dem Produkt, das bei 550° hergestellt wurde, sind noch einige Aluminiumfluoridlinien, auf dem bei 600° bereits einige α-Aluminiumoxydlinien sichtbar. Ohne Zweifel sind die beiden Produkte bei 550° und 600° identisch, die Intensitätsverschiebungen sind aber ganz erheblich. Es gelang bisher nicht, durch Vergleich mit Stoffen vielleicht ähnlicher Zusammensetzung irgendetwas über die Struktur des Oxyfluorides auszusagen.

c) Eigenschaften des Oxyfluorides.

Über das Verhalten des fest gebundenen Fluors bei höheren Temperaturen wurden Versuche mit einem bei 600° konstanten Produkt und einem aus dem Gewichtsverlust berechneten Fluorgehalt von 5.1% ausgeführt. Dieses wurde bei den angegebenen Temperaturen jeweils zur Konstanz gebracht. Die Zeiten geben die Stunden an, nach denen Konstanz eintrat, die Prozentzahlen die Verluste an fest gebundenem Fluor:

Zeit h	Temperatur ° C	% Gewichtsverlust
6	700	0.8
6	800	0.3
18	900	1.0
3	1000	0.7
1	1100	2.2

Da die gemessenen Verluste immer nur einige Milligramm betrugen, können hier Fehler unterlaufen sein, die jedoch das grundsätzliche Bild nicht stören. Augenscheinlich ist, daß zwischen 1000° und 1100° die Rekrystallisation

Tafel 3. Linienlagen auf den Pulveraufnahmen des Aluminiumoxyfluorids.
Produkt hergestellt bei

600°		550°		$\alpha = Al_2O_3$		AlF_3	
I	2 ϑ	I	2 ϑ	I	2 ϑ	I	2 ϑ
s	24.6	s	24.5				
						ss	27.5
				sss	28.3		
						st	28.5
				s	28.9		
		sss	30.4			st	30.6
				s	31.4	st	31.6
s	31.8			sst	32.1		
s	33.3	s	33.2				
				sss	39.5		
s	40.1	ss	40.1	s	40.1		
						sss	40.4
				sss	43.2		
				ss	43.7		
st	44.4	st	44.2	sst	44.5	sss	44.2
						sss	45.0
				sss	47.0		
ss	47.4						
						sss	47.7
				st	47.9		
						st	48.5
s	49.0	ss	49.0				
				s	49.6	sss	49.7
ss	50.8						
						sss	51.4
				sss	52.9		
						ss	53.2
sst	54.2	st	54.2	sss	54.4	sst	54.1
sss	55.2			sst	55.1	s	55.2
ss	55.8						
						s	57.0
		s	57.8				
ss	58.5						
						s	58.5
				sss	59.0		
						st	59.6
				sss	60.0		
				ss	60.6		
st	62.2	s	62.3				
ss	64.4	s	64.3				
				sss	65.9	ss	65.8
ss	66.7	sss	66.8	s	66.4	sst	66.4
ss	67.7			st	67.6		
						ss	68.1
				sss	69.0		
sss	70.3	ss	70.4				
				ss	70.9		
st	72.4	s	72.5				
st	74.3			sst	74.3	s	74.3

Tafel 3 (Fortsetzung).

Produkt hergestellt bei

600°		550°		$\alpha = Al_2O_3$		AlF_3	
I	2 ϑ	I	2 ϑ	I	2 ϑ	I	2 ϑ
						sst	75.0
s	75.4						
						st	76.4
		sss	77.5	ss	77.3		
						sss	78.0
s	78.8						
				st	79.4	sss	79.1
sss	80.9	ss	80.8			sss	80.7
s	81.9	s	81.7				
						ss	82.8
sst	84.7	st	84.5				
						s	84.9
ss	87.3			sst	87.1		
						ss	87.6
						s	88.4
sst	88.8	st	88.7				
						sss	89.3
s	89.9			sst	89.6		
				sss	90.7		
						s	91.1
		sss	92.8	sss	92.7		
						sss	93.2
						sss	94.3
				sss	95.0		
						sss	96.1
ss	97.9	s	97.9			ss	98.0
				ss	98.8		
s	99.5						
				ss	99.9		
						st	100.6
ss	102.7			st	102.7		
		sss	103.4	ss	103.5	s	103.4
				sss	106.2		
ss	106.9	ss	106.7			s	106.8
						st	108.2
				st	109.0		
		ss	110.0			st	110.4
						st	112.7
sss	{ 113.4			sss	113.3		
	{ 113.9						
				s	114.9		
						sss	115.8
				s	118.7		
s	119.1	ss	119.2				
						s	119.5
s	121.0						
s	123.3			st	123.3		

des α-Aluminiumoxydes so kräftig erfolgt, daß schnell alle fremden Bestandteile ausgeschieden werden.

Chemisch erweist sich das fluorhaltige Oxyd als sehr indifferent. Es gibt ebensowenig Fluorion an siedende Schwefelsäure oder Alkalilauge ab wie Aluminiumfluorid selbst. Versucht man aus dem Fluorgehalt eine passende Formel herzuleiten, so gelangt man zu $Al_7O_{10}F$, was einem Fluorgehalt von 5.2% entsprechen würde. Daß die tatsächlich gefundenen Werte zwischen 4% und diesem Werte schwanken, ist leicht erklärt, wenn man in Betracht zieht, daß bei Temperaturen ab 600° bereits α-Aluminiumoxyd daneben auftritt, wodurch natürlich der Fluorgehalt des Gemisches zu klein erscheinen muß.

Die Tatsache, daß von einer bestimmten Temperatur (600°) ab neben dem Oxyfluorid ein neues Reaktionsprodukt, das α-Aluminiumoxyd, entsteht, welches bei so niederer Temperatur nicht durch Umwandlung des primär gebildeten Oxyfluorides erhältlich ist, führt zwingend zu der Annahme eines verschiedenen Reaktionsverlaufes in beiden Fällen. Es liegt nahe, anzunehmen, daß bei niederen Temperaturen nur Hydroxyl befähigt ist, sich gegen Fluor auszutauschen (Gleichung 6a), wobei nach erfolgter Reaktion wieder Wasser abgespalten wird, als Reaktionsprodukt das fluorhaltige Oxyd zurücklassend, während bei höheren Temperaturen (Gleichung 6b) der Ersatz von Fluor direkt durch Wassermoleküle erfolgen dürfte — der Weg, auf dem das α-Aluminiumoxyd entsteht.

$$AlF_3 + HOH \rightarrow AlF_2OH + HF \rightarrow \quad (6a)$$
$$2AlF_3 + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6HF \quad (6b)$$

$\gamma - Al_2O_3$ ist bei der thermischen Hydrolyse von AlF_3 überhaupt nicht zu fassen.

C. Die Reaktion der Topasbildung aus Aluminiumfluorid und Kieselsäure.

1) Ausführung der Versuche.

Das aus $(NH_4)_3AlF_6$ hergestellte Aluminiumfluorid wurde zu den Versuchen mit einer bestimmten, meistens äquimolekularen Menge Kieselsäure innig gemischt und in einem Quarzrohr, durch das trockner Stickstoff geleitet wurde, auf einem Platinschiffchen zur Reaktion gebracht. Die jeweilige Reaktionstemperatur wurde durch eine über dem Quarzrohr befindliche Heizwicklung eingestellt. Als Kieselsäure wurde z. Tl. amorphe Kieselsäure, aus Siliciumtetrachlorid hergestellt, verwandt, z. Tl. Pulver von natürlichem Quarz, der nach dem Abrauchen mit Fluorwasserstoffsäure 0.3% Rückstand hinterließ, der völlig eisenfrei war. Ein Einfluß der Form der Kieselsäure auf die Reaktion wurde nicht festgestellt.

2) Die verschiedenen Reaktionsprodukte.

a) Topasbildung.

Erhitzte man ein äquimolekulares Gemisch von Kieselsäure und Aluminiumfluorid bei 800° etwa 10 Min., so beobachtete man eine ziemlich rasche Entwicklung von Siliciumfluorid, und es hinterblieb ein zusammengebackener Körper, der sich nach seiner röntgenographischen Untersuchung als Topas

auswies. Die Gewichtsabnahme entsprach ziemlich genau der nach der Gleichung

$$2\,AlF_3 + 2\,SiO_2 = Al_2SiO_4F_2 + SiF_4 \qquad (1)$$

geforderten. Verlief die Reaktion nun wirklich in der angegebenen Weise, so konnte man hoffen, Topas zu erhalten, der den maximalen Gehalt von 20.65% an Fluor hatte, dessen Röntgenaufnahme erlaubt hätte, eindeutig über die Frage zu entscheiden, ob der Fluorgehalt die Gitterkonstanten beeinflußt. Die Analyse eines Topases, der nach obiger Reaktion (1) hergestellt war, ergab aber folgende Werte:

400.0 mg der äquimolekularen Mischung erlitten einen Gewichtsverlust an SiF_4 von 144.5 mg (theoret. 146.6 mg).

Für diesen Topas wurden gefunden

SiO_2 33.10, Al_2O_3 58.02, F 15.08 %.

Für diesen Befund gibt es keine andere Deutung, als daß das selbst bei vorsichtigstem Arbeiten im Material und Apparat unvermeidlich adsorbierte Wasser sich an der Reaktion beteiligt und das Hydroxyl einen Teil der Plätze des Fluors eingenommen hatte. Es erwies sich auch in der Folgezeit nicht als möglich, auf diese Art reinen Fluortopas darzustellen (s. aber S. 22). Die Pulveraufnahme des Produktes zeigt die Gitterkonstanten fast identisch mit der des natürlichen Topases von Ouro Preto (s. Tafel 2).

Die nähere Untersuchung der Reaktion bei veränderten Temperaturen lieferte zunächst das überraschende Ergebnis, daß die Topasbildung selbst an ganz scharfe Temperaturgrenzen gebunden ist, und zwar findet sie nur in dem Bereich von 750—970° statt. Dies dürfte auch der Grund dafür sein, daß frühere Forscher niemals Topas bei der Einwirkung von Aluminiumfluorid auf Kieselsäure beobachtet haben[13])[14]).

b) Bildung mullitähnlicher Stoffe.

Bei Temperaturen unter 750° entsteht ein Körper, der ein ähnliches Diagramm wie Mullit hat, wobei mehr Siliciumfluorid flüchtig geht, als der Topasreaktion entspricht. Ein Körper mit demselben Mullitdiagramm entsteht aber auch bei ebenfalls vermehrtem SiF_4-Verlust, wenn etwa bei 990° gearbeitet wird. Die Reaktion, die bei tiefer Temperatur zu einem mullitähnlichen Stoff führt, beginnt bei etwa 600° und ist dadurch gekennzeichnet, daß sie viel langsamer läuft als die Topasbildung.

Es sei ein Beispiel angeführt: 218.7 mg des äquimolekularen Gemisches von Aluminiumfluorid und Kieselsäure wurden unter den obigen Versuchsbedingungen auf 650° erhitzt. Es dauerte $1^1/_2$ Stdn. bis die Siliciumfluoridentwicklung zu Ende und Gewichtskonstanz eingetreten war.

Der Verlust an SiF_4 betrug 108.3 mg; für die Reaktion

$$2AlF_3 + 2SiO_2 = SiF_4 + Al_2SiO_4F_2 \qquad (1)$$

berechnen sich 79.0 mg; für die Reaktion

$$4AlF_3 + 4SiO_2 = 3SiF_4 + 2Al_2O_3 + 1SiO_2 \text{ (vollständiger } SiF_4\text{-Verlust)} \qquad (7)$$

berechnen sich 117.0 mg, d. h. in dem Produkt müssen noch 8.7 mg SiF_4 enthalten sein. Berechnet man auf Grund des Gewichtsverlustes die Zusammensetzung des fluorhaltigen Körpers, so bekommt man $Al_2O_3 = 71.5$, $SiO_2 = 21.0$, $SiF_4 = 7.5$%, was etwa einer Zusammensetzung $10\,Al_2O_3 . 5SiO_2 . SiF_4$ und einem Fluorgehalt von 5.5% entspricht.

[13]) H. Sainte-Claire Deville u. H. Caron, Compt. rend. Acad. Sciences **46**, 767 [1858].

[14]) A. Reich, Monatsh. Chem. **17**, 149—171 [1898].

Ein ähnliches Beispiel bei 990°: 219.7 mg Gemisch wurden in 30 Min. bei 990° zur Konstanz gebracht. Der Gewichtsverlust betrug:

Gefunden	Für Topas-Rk.	Für Gesamt-SiF_4-Verlust	Rest	Fluor %
109.0	79.3	118.0	9.0	6.0

Die Diagramme beider Produkte sind kaum verschieden und, wie gesagt, fast identisch mit dem des Mullits. Im Vergleich mit diesen Reaktionen läuft die Topasreaktion ungeheuer viel schneller. Nach wenigen Minuten hat bei 800° das Gemisch durchreagiert und gibt keine Spur Siliciumfluorid mehr ab.

Es sei darauf hingewiesen, daß die erhaltenen mullitähnlichen Produkte einen ähnlichen Fluorgehalt haben wie das früher (S. 16) beschriebene Aluminiumoxyfluorid. Ein möglicher Zusammenhang dieser Befunde kann aus dem bis jetzt vorliegenden Material allerdings noch nicht abgeleitet werden.

Tafel 4 zeigt die Diagramme der eben erwähnten Reaktionsprodukte, dazu die Linienlagen des bei 990° erhaltenen Produktes, das $1^1/_2$ Stdn. weiter auf 1150° erhitzt wurde, wobei es nur 1% Gewicht verlor. Außerdem ist das Diagramm des Mullits $3\,Al_2O_3 . 2\,SiO_2$ mit angegeben, letzteres der Arbeit von E. Thilo und H. Schünemann[12]) entnommen. Eine große Ähnlichkeit der Diagramme, auch der bei tiefer Temperatur erhaltenen, mit Mullit ist vorhanden. Interessant erscheint, daß bei dem Versuch, den bei 990° erhaltenen mullitähnlichen Stoff auf 1150° zu erhitzen, nur 1% Gewichtsverlust gefunden wurde. Offenbar hält die Verbindung das Fluor noch über 1150° hartnäckig fest, oder aber es ist ein Austausch Fluor-Hydroxyl eingetreten. Daß bei diesen Temperaturen noch Fluor oder Hydroxyl im Gitter bestehen können, zeigen Versuche von G. Trömel[6]) über den Apatit. Weitere Versuche in dieser Richtung würden sicherlich zur Klärung des Mullitproblems beitragen.

Die thermische Zersetzung des Topases selbst beginnt erst merklich über 1100°, geht aber bei dieser Temperatur sehr langsam vor sich. Auch hier ist das Zersetzungsprodukt ein Körper, dessen Diagramm mullitähnlich ist. Vor dem Übergang in andere Stoffe findet im Topasgitter keine Aufweitung oder Kontraktion statt.

c) Der Reaktionsmechanismus.

Wie läßt sich nun der von der Temperatur abhängige Reaktionsverlauf deuten? Hinweise darauf geben die angeführten Beobachtungen über die Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Topasreaktion verläuft so schnell, daß es sich wahrscheinlich nicht um eine Reaktion im festen Zustande handelt, daß vielmehr die Umsetzung über eine Gasphase vor sich geht. Aus früheren Arbeiten von A. Reich[14]) ist bekannt, daß sich Topas beim Behandeln von Aluminiumoxyd und Kieselsäure mit Siliciumfluorid bildet. Es liegt nahe, anzunehmen, daß in Analogie zu diesen Reichschen und auf S. 22 zu besprechenden eigenen Versuchen auch die Reaktion der Topasbildung aus Aluminiumfluorid und Kieselsäure über Siliciumfluorid verläuft. Der Mechanismus ist so vorzustellen, daß zunächst geringe Mengen Wasser Fluorwasserstoff bilden, dieser mit der Kieselsäure Siliciumfluorid gibt, und daß nun Aluminiumoxyd

Tafel 4. Linienlagen auf den Filmen der mullitähnlichen Körper, die bei der Reaktion von Aluminiumfluorid mit Kieselsäure bei 1) 650°, 2) 990° entstehen. 3) ist das Produkt 1), $1^1/_2$ Stdn. auf 1150° erhitzt. 4) zeigt zum Vergleich Mullit.

Bei Linien, die dem Korund zuzuweisen sind, ist die entsprechende Korundlinie daneben-geschrieben.

1		2		3		4		Korund	
I	2 ϑ	I	2 ϑ	I	2 ϑ	I	2 ϑ	I	2 ϑ
				sss	18.5				
s	20.0	s	19.7	ss	19.6				
		s	20.6	s	20.6	s	20.5		
ss	29.1								
		ss	29.7	ss	29.7	s	29.8		
				sss	30.3				
				sss	31.9			sst	32.1
st	32.6	sst	32.8	sst	32.8	s	32.6		
						sst	33.1		
				s	33.7				
				sss	37.9	ss	37.7		
sss	38.3					ss	38.1		
		ss	39.1	ss	39.1	ss	39.3		
		ss	40.1	ss	40.2	ss	40.4		
s	41.8	st	41.8	s	41.9	s	42.2		
st	44.2	st	44.3	st	44.6	s	44.8	st	44.5
ss	46.6	s	46.8	ss	46.9	s	47.0		
				sss	48.9				
ss	49.3					ss	49.2		
		ss	49.7	ss	49.9	ss	50.0		
st	51.6	sst	51.9	sst	52.1	st	52.0		
s	54.2	st	54.2	st	54.4	s	54.4		
				sss	55.3			st	55.1
s	56.4								
						ss	61.6		
		diffus		ss	63.5	s	63.5		
diffus						sss	65.4		
				sss	66.8	ss	66.6		
				sss	67.7				
s	69.0	ss	69.1	ss	69.2	ss	68.9		
ss	69.9					s	69.7		
				s	70.2	s	70.2		
		s	74.3	st	74.6	st	74.5		
						s	76.3		
st	78.5	st	78.6	sst	78.8	st	79.0		
s	82.1								
		ss	82.6	ss	82.8	ss	82.7		
		s	84.2	s	84.4	s	84.5		
sss	86.5					s	86.3		
		sss	86.9	ss	87.1	ss	87.4	sst	87.1
						s	88.2		
		ss	89.6	s	90.0			st	89.6
ss	91.4	sss	91.6	ss	92.0				
s	92.9	s	93.0						
				st	93.4	ss	93.6		
						sss	95.6		

Tafel 4 (Fortsetzung).

1		2		3		4		Korund	
I	2 ϑ	I	2 ϑ	I	2 ϑ	I	2 ϑ	I	2 ϑ
ss	98.5	s	98.4	st	98.8	st	98.8		
						sss	100.1		
				sss	100.9	ss	101.1		
		ss	102.6	s	102.7			st	102.7

mit dem Siliciumfluorid zu Topas reagiert. Der Verlauf der Reaktion, in Gleichungen ausgedrückt, wäre also:

$$4AlF_3 + 6H_2O = 2Al_2O_3^* + 12HF \quad (8a)$$
$$12HF + 3SiO_2 = 3SiF_4 + 6H_2O \quad (8b)$$
$$2Al_2O_3^* + SiF_4 + SiO_2 = 2Al_2SiO_4F_2 \quad (8c)$$
$$4AlF_3 + 4SiO_2 = 2Al_2SiO_4F_2 + 2SiF_4 \quad (8)$$

Das Wasser würde hiernach eine sehr durchsichtige katalytische Rolle spielen, und diese Reaktion könnte einen Begriff von der Bedeutung selbst geringer Wassermengen bei pneumatolytischen Umsetzungen geben.

Für die Bildung des mullitähnlichen Körpers bei tieferen Temperaturen kann man dagegen wohl eine Reaktion im festen Zustand annehmen. Das Aluminiumfluorid ist bei 700° schon recht beweglich (bei 900° sublimiert es merklich) und diffundiert in die Kieselsäure hinein, dabei Siliciumfluorid freimachend, unter Bildung eines fluorhaltigen Aluminiumsilicates. Ob bei höheren Temperaturen, d. h. über 950°, die Bildung der mullitähnlichen Substanz erst über Topas und dessen nachträgliche Zerstörung läuft oder direkt, ist nicht eindeutig zu entscheiden, aber nicht anzunehmen, da Topas sich beim Erhitzen sehr langsam zersetzt. Wahrscheinlich läuft bei allen Temperaturen die Bildung der mullitähnlichen Stoffe aus AlF_3 und SiO_2 ab. Die Topasbildung dürfte eine Nebenreaktion darstellen, die sich innerhalb des Temperaturgebietes von 750—950° der Mullitreaktion überlagert.

3) Versuche mit einem Überschuß von Aluminiumfluorid oder Kieselsäure.

Nach der Gleichung (8c) ist zur Topasbildung aus dem gebildeten $Al_2O_3^*$ und SiF_4 daneben noch die Gegenwart von SiO_2 erforderlich. Es ist daher zu erwarten, daß die Topasbildungsreaktion bei einem Überschuß von AlF_3 anders verläuft, weil mehr Kieselsäure in SiF_4 umgewandelt wird. Diese Annahme wurde durch die Versuche bestätigt. Bei einem geringen Überschuß von AlF_3 bildet sich zwar noch Topas, allerdings in kleinerer Menge als bei Verwendung einer äquimolaren Ausgangsmischung, erkennbar durch die vermehrte Bildung von SiF_4. Bei größerem AlF_3-Überschuß gelingt es, besonders bei höheren Temperaturn, die Topasbildung vollständig zu unterdrücken. Wird andererseits ein SiO_2-Überschuß verwandt, so tritt, wie nach den Gleichungen (8) zu erwarten, tatsächlich keine Änderung der Topasbildungsreaktion ein.

Der sich aus AlF_3 und SiO_2 bildende Topas hat gewöhnlich normale Gitterkonstanten. Entsteht er aber bei einer Reaktion mit überschüssigem AlF_3, so ist das Gitter stets aufgeweitet. Dies kann man verstehen, wenn man

annimmt, daß das nach Gleichung (8a) entstehende Al_2O_3* aktiv ist und, wenn es im Überschuß vorliegt, sich zusätzlich — wahrscheinlich an Stelle von Si — in das Gitter einbauen kann. Ein Hinweis für die Stichhaltigkeit dieser Deutungsart findet man in den weiter unten beschriebenen Versuchen mit γ-Al_2O_3 (S. 24).

Für die Reaktionen mit AlF_3-Überschuß seien Beispiele gegeben.

Dazu muß bemerkt werden, daß alle Reaktionen mit einem Überschuß von Aluminiumfluorid an der Luft ausgeführt wurden, um in bezug auf die Hydrolyse des Aluminiumfluorides klare Verhältnisse zu haben; denn da eine geringe Menge Feuchtigkeit nicht auszuschließen ist, wäre der Gewichtsverlust nicht mehr ein eindeutiges Kriterium für den SiF_4-Verlust, da noch eine eventuelle Hydrolyse des überschüssigen Aluminiumfluorides dazukäme. Führt man dagegen die Reaktion an der Luft aus, so wird oberhalb 800° dieses quantitativ in Aluminiumoxyd verwandelt und deshalb berechenbar.

Eine Mischung im Verhältnis $2AlF_3.1SiO_2$ wurde bis zur Gewichtskonstanz auf 850° erhitzt. Nach Abzug des Hydrolyseverlustes ergab sich ein Verlust an Siliciumfluorid von 138.7 mg statt 124.3 nach der Topasreaktion berechnet. Der Film zeigt eine große Gitteraufweitung. Es seien zum Vergleich nur 4 typische Topaslinien angegeben.

Ouro Preto		Normaler synthetischer Topas		Topas mit Überschuß AlF_3	
sst	90.8	st	90.9	st	89.4
st	87.4	s	87.7	s	86.3
s	86.6	s	87.0	s	85.6
st	85.5	st	85.9	st	84.6

Bei höheren Temperaturen ,angewandt wurden 950° und 1000°, gelingt es leicht, alle Kieselsäure zu verflüchtigen nach der Reaktionsgleichung

$$4AlF_3 + 3SiO_2 = 3SiF_4 + 2Al_2O_3 \qquad (9),$$

wobei nur α-Aluminiumoxyd zurückbleibt. Natürlich muß man, wenn man unterhalb 1000° an der Luft arbeitet, etwas mehr als die theoretische Menge Aluminiumfluorid zur vollständigen Verflüchtigung der Kieselsäure verwenden, da nebenher die Hydrolyse läuft. Zwei Beispiele seien genannt:

1) Ein Gemisch $AlF_3.SiO_2$ im Molekularverhältnis 2:1 wurde auf 950° bis zur Konstanz erhitzt, die nach 30 Min. eintrat. Berechneter Gewichtsverlust 129.8 mg (nach SiO_2 berechnet), gefunden 128.0. Das Diagramm zeigte reinen Korund. Offenbar war noch eine sehr kleine Menge Kieselsäure zurückgeblieben.

2) Ein Gemisch im Molverhältnis 4:3 wurde auf 1000° bis zur Konstanz erhitzt. SiF_4 berechnet = 183.9, gefunden 183.7. Film: Korund.

4) Versuche mit Eisen III-fluorid.

Um das Verhalten analoger Verbindungen zu studieren, wurden mit Eisenfluorid ähnliche Reaktionen angestellt. Die Darstellung des FeF_3 wurde ähnlich wie die des Aluminiumfluorides vorgenommen[15]). Aus Eisenfluorid einen „Eisentopas" nach dem bei Aluminiumfluorid angewandten Verfahren herzustellen, gelingt nicht. Es scheint, als ob das Topasgitter an sehr enge Radienverhältnisse der beteiligten Ionen gebunden ist und Eisen nicht mehr hineinpaßt. Dagegen findet die andere Reaktion

$$4FeF_3 + 3SiO_2 = 3SiF_4 + 2Fe_2O_3 \qquad (10)$$

[15]) Vergl. dazu H. Sainte-Claire Deville, Compt. rend. Acad. Sciences **43**, 972 [1856].

bereits bei niedriger Temperatur, um 300°, statt. Ob auch hier ein fluorhaltiger, mullitähnlicher Körper entsteht, ferner, ob die Hydrolyse auch zu einer neuen Verbindung analog der neuen Aluminiumverbindung führt, konnte bisher nicht untersucht werden. — Es müßte weiterhin interessant sein, das Verhalten anderer Fluoride zu Kieselsäure zu prüfen.

5) Versuche zum Einbau anderer Kationen in das Topasgitter.

Da die Analyse der natürlichen Topase Gehalte an Magnesiumoxyd und Calciumoxyd ergeben hatte (s. S. 6), war es naheliegend, diese vielleicht für die Gitterunterschiede verantwortlich zu machen. Deshalb wurde versucht, durch Zumischung von Calcium- und Magnesiumfluorid bzw. Calcium- und Magnesiumoxyd zu der Synthesemischung ($AlF_3 + SiO_2$) calcium- und magnesiumhaltige Topase herzustellen. Doch konnte bei keinem Produkt eine Gitteränderung beobachtet werden. Dagegen trat schon bei einem Zusatz von 2% eine Störung des Reaktionsverlaufs auf, sowohl die Topasreaktion bei den entsprechenden Temperaturen als auch die Mullitreaktion bei tieferen führten zu Produkten, auf deren Aufnahmen neben wenig der erwarteten Körper viel Quarz und α-Aluminiumoxyd erkennbar waren.

Da bei den Versuchen mit einem Aluminiumfluorid-Überschuß eine Gitteränderung beobachtet worden war (vergl. S. 20), die auf den Einbau von Aluminiumoxyd zurückgeführt wurde, wurden Topas-Synthesen mit Zumischung von α- oder γ-Aluminiumoxyd durchgeführt. Es ließ sich aber keine Gitteränderung erreichen. Das Aluminiumoxyd muß offenbar in einer besonders angeregten Form vorliegen, um solche Effekte, wie bei den Überschußversuchen beschrieben, hervorbringen zu können.

Um den Reaktionsmechanismus der Topasbildung über Siliciumfluorid zu studieren, wurden Versuche mit letzterem angestellt, die im folgenden Abschnitt beschrieben werden.

D. Topasbildung durch Siliciumfluorid.

1) Beschreibung der Versuche.

Die Herstellung des Siliciumfluorids wurde nicht nach den üblichen Darstellungsmethoden vorgenommen, sondern es wurde die oben beschriebene Reaktion des Aluminiumfluorids mit Kieselsäure dazu verwandt. Als Aluminiumfluorid diente ein „wasserfreies" Präparat von Kahlbaum, dessen Analyse einen Minusgehalt an Fluor, ferner noch Wasser ergab. Seine Zusammensetzung war nach der ausgeführten Fluoranalyse und dem Gewichtsverlust beim Verglühen zu Aluminiumoxyd

$$88.4\ \%\ AlF_3,\ 8.6\ \%\ Al_2O_3,\ 3.0\ \%\ H_2O.$$

Das Wasser dürfte als $AlF_3 . {}^1/_2 H_2O$ gebunden sein.

Auf einem größeren Schiffchen wurde das Gemisch in einem mit einer Heizwicklung versehenen Pythagorasrohr erhitzt. Durch Einregulieren der Temperatur konnte ein recht konstanter Strom von Siliciumfluorid erhalten werden. Das Roh-Siliciumfluorid wurde, da es wegen des Wassergehaltes des Aluminiumfluorides sicher fluorwasserstoffhaltig war, in einem zweiten Rohr über auf 800° erhitzte Glaswolle geleitet, um Fluorwasserstoff in Siliciumfluorid und Wasser umzuwandeln, anschließend in Schwefelsäure getrocknet und in einem

dritten Rohr mit den in Platinschiffchen befindlichen Substanzen zur Reaktion gebracht. Vor dem Versuch und während des Erkaltens wurde durch die ganze Apparatur trockner Stickstoff geleitet. Die Versuche wurden mit den einzelnen Substanzen bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt. Es wurde beobachtet, daß immer noch geringe Wassermengen vorhanden waren, denn an dem dem Gasstrom abgekehrten Ende des Platinschiffchens konnte regelmäßig ein ganz geringer Anflug von abgeschiedener Kieselsäure beobachtet werden. Trat Topasbildung ein, so wurde ein Zusammenbacken des Pulvers beobachtet.

2) Die Synthesen.

a) Versuche mit α-Aluminiumoxyd und Kieselsäure.

Wurde, in Anlehnung an Reich[14]), ein Gemisch von $2\,Al_2O_3$ und $1\,SiO_2$ angewandt, so ergab sich eine nahezu theoretische Gewichtsaufnahme an Siliciumfluorid, wobei die Reaktion nach der Gleichung

$$2\,Al_2O_3 + SiF_4 + SiO_2 = 2\,Al_2SiO_4F_2 \qquad (8c)$$

verlief. Die Röntgenaufnahmen zeigen einen Topas, der dieselbe normale Gitterkonstante hat wie der nach der im Abschnitt C beschriebenen Methode erhaltene. Dieses Produkt wurde bisher nicht analysiert, es ist jedoch anzunehmen, daß es nahezu 20.65% Fluor enthält, wenn nicht wiederum die geringen anhaftenden Wassermengen eingewirkt haben.

Diese Topassynthesen finden nun — was sehr bemerkenswert ist — in genau demselben Temperaturbereich statt wie die anderen über Aluminiumfluorid und Kieselsäure. Topasbildung wurde gefunden zwischen 750° und 950°. Dies sehen wir als Anzeichen dafür an, daß der Mechanismus der Reaktion in beiden Fällen derselbe ist. Zugleich dürfte die untere Grenze die Temperatur angeben, die zur Anregung der Topasbildung erforderlich ist; die obere ist zugleich die Zerzetzungstemperatur.

Unter 750° wurde überhaupt keine Reaktion beobachtet. Die Bildung eines mullitähnlichen Körpers findet nicht statt. Dadurch ist zugleich wahrscheinlich gemacht, daß die Bildung des mullitähnlichen Körpers bei der Reaktion zwischen Aluminiumfluorid und Kieselsäure nicht über Siliciumfluorid, sondern als Reaktion im festen Zustand abläuft. — Ebensowenig findet über 1000° eine Gewichtsaufnahme der Substanzen beim Darüberleiten von Siliciumfluorid statt. Reich[14]) hat früher gefunden, daß sich bei Weißglut Sillimannit aus Siliciumfluorid und Aluminiumoxyd bzw. einem Gemisch $2\,Al_2O_3 . 1\,SiO_2$ bildet. Bei den eben beschriebenen Versuchen wurden jedoch Temperaturen über 1050° nicht angewandt.

Ganz besonders schön war das äußere Ergebnis dieser Versuche, wie auch das der späteren mit reinem α-Aluminiumoxyd. Der entstehende Topas bildete besonders bei höheren Temperaturen, also bei 900—950°, wunderbare Aufwachsungen mit Kryställchen bis zu 0.2 mm Größe, die unter dem Mikroskop ein schönes Bild boten. Die „Beweglichkeit" der sonst so unbeweglichen Stoffe Aluminiumoxyd und Kieselsäure unter dem Einfluß des Fluors ist erstaunlich. Vielleicht gelingt es, auf diesem Wege noch größere Topaskrystalle zu erhalten, wenn man die Bedingungen seiner Entstehung genauer kennenlernt.

b) Versuche mit α-Aluminiumoxyd.

Weitere Versuche wurden nun mit reinem α-Aluminiumoxyd ausgeführt. Da früher (S. 20) gefunden worden war, daß sich eine Gitteraufweitung erzielen ließ, wenn beim Entstehen des Topases aus Aluminiumfluorid durch Hydrolyse hervorgehendes Aluminiumoxyd zugegen war, konnte man denken, daß sich auch durch Behandeln von Aluminiumoxyd mit Siliciumfluorid bei einem Überschuß von ersterem ein solcher Effekt ergeben würde.

Die Versuche wurden mit reinstem α-Aluminiumoxyd (Kahlbaum) ausgeführt und brachten folgende Ergebnisse: An Hand der Gewichtsaufnahmen scheint die Reaktion nach dem Schema $3\,Al_2O_3 + 2SiF_4 \rightarrow$ Topas zu laufen, es werden nämlich auf 3 Mol. Aluminiumoxyd 2 Mol. Siliciumfluorid aufgenommen, wie folgende Meßwerte zeigen.

119.4 mg Al_2O_3 nehmen auf 78.4 SiF_4, Mol-Verhältnis 3:1.97,
116.1 mg Al_2O_3 nehmen auf 78.0 SiF_4, Mol-Verhältnis 3:1.99.

Bei einigen Versuchen wurde die volle Sättigung mit Siliciumfluorid im Sinne der vorstehenden Reaktionsgleichung nicht erreicht, doch wurde niemals eine größere Gewichtsaufnahme, als dem obigen Schema entsprechen würde, beobachtet. Leider konnte das Produkt aus äußeren Gründen bisher nicht analysiert werden, so daß zunächst Aussagen über den wahren Verlauf dieser interessanten Reaktion nicht möglich sind.

Die röntgenographische Aufnahme weist den Körper als reinen Topas ohne Beimengung fremder Stoffe aus, und zwar als einen solchen mit „normalem" Gitter. Das α-Aluminiumoxyd scheint sich also nicht einzubauen.

c) Versuche mit γ-Aluminiumoxyd.

Bei der Reaktion mit γ-Aluminiumoxyd wurde bereits bei 700° Topasbildung beobachtet. Die früheren Versuche mit Aluminiumfluorid und Kieselsäure und die oben in b) beschriebenen mit α-Aluminiumoxyd zeigten eine solche erst von etwa 750° an. Offenbar bewirkt die größere Reaktionsfähigkeit des γ-Aluminiumoxyds eine Erniedrigung der Reaktionstemperatur. Überraschend war die Beobachtung, daß bei solchen Topasen, die bei niederer Temperatur (zwischen 700 und 800°) aus γ-Aluminiumoxyd entstanden waren, eine Gitteraufweitung eingetreten war, wie folgende Tafel zeigt: (Es sind wieder vier typische Topaslinien angegeben.)

Normaler synthetischer Topas		Aus γ-Aluminiumoxyd	
st	85.9	st	84.9
s	87.0	s	85.9
s	87.9	s	87.0
st	90.9	st	89.8

Die Werte der Gewichtsaufnahmen geben keinen Anhalt für eine eventuelle Änderung der Reaktionsart. Man hat, wie schon für den Fall der Topasbildung aus überschüssigem Aluminiumfluorid und Kieselsäure (S. 20) besprochen, anzunehmen, daß hier das reaktionsfähige γ-Aluminiumoxyd oder ein bei der Umwandlung von γ- in α-Al_2O_3 entstehendes aktives Al_2O_3* in der Lage ist, Gitterstörungen hervorzurufen.

Bei Ausführung der Reaktion bei höheren Temperaturen (über 800°) werden Topase gebildet, deren Debye-Diagramme keinerlei Unterschiede zu den normalen mehr aufweisen. Dies ist verständlich, da sich oberhalb 800° das γ-Al_2O_3 unter dem Einfluß von SiF_4 besonders schnell in α-Al_2O_3 umwandelt, und anscheinend so schnell, daß die aktive Zwischenphase nicht mehr zum Einbau gelangen kann.

d) Versuche mit verschiedenen Substanzen.

Das früher (S. 11) beschriebene Aluminiumoxyfluorid ergab bei der Behandlung mit Siliciumfluorid bei den „Topas"-Temperaturen ebenfalls Topas mit ungeänderter Gitterkonstante. Bei tieferen Temperaturen bildete sich Aluminiumfluorid zurück. Diese leichte Umwandlung in Aluminiumfluorid deutet darauf hin, daß zwischen der Struktur des Aluminiumoxyfluorids und der des Aluminiumfluorids engere Beziehungen bestehen als zwischen der von α- und γ-Aluminiumoxyd zu Aluminiumfluorid, da bei letzteren die Bildung von Aluminiumfluorid im Siliciumfluoridstrom nicht beobachtet wurde.

Versuche mit Sillimannit führten ebenfalls zu Topas mit ungeändertem Gitter. Die erhaltenen Kryställchen erreichten jedoch nicht die Größe derer, die aus α-Aluminiumoxyd hergestellt waren.

Wie bereits früher aus dem auf S. 22 beschriebenen Grunde, so wurden auch jetzt Versuche angestellt, eine Gitteränderung durch Hinzufügen von Fremdoxyden wie MgO, CaO, CoO, Fe_2O_3, Cr_2O_3 zu erreichen. Alle diese Versuche führten zu keiner Gitteränderung der entstehenden Topase; es gelang auch nicht, die gebildeten Kryställchen anzufärben, wie mikroskopisch festgestellt wurde. Ein durch Zusammenerhitzen von α-Aluminiumoxyd mit 2% Chromoxyd hergestelltes Mischkrystallpulver rosenroter Farbe entmischte sich durch die Behandlung mit Siliciumfluorid und lieferte farblosen Topas und grünes Chromoxyd.

Versuche mit reinem Eisenoxyd, die zwischen 600 und 1000° ausgeführt wurden, ergaben keinerlei Gewichtsaufnahmen des Eisenoxydes und keine röntgenographisch nachweisbare Veränderung.

Zusammenfassung.

1) Der Vergleich der durch Analyse ermittelten Flußgehalte von 3 natürlichen Topasen mit den durch Pulveraufnahmen erhaltenen Gitterwerten zeigt, daß kein einfacher Zusammenhang zwischen diesen Größen besteht.

2) Die thermische Hydrolyse des Aluminiumfluorids führt je nach der Temperatur zu einem Aluminiumoxyfluorid der ungefähren Zusammensetzung $Al_7O_{10}F$ oder zu α-Aluminiumoxyd. Bis etwa 600° bildet sich das Oxyfluorid allein, von 600—800° Oxyfluorid mit α-Aluminiumoxyd, über 800° reines α-Aluminiumoxyd. Die röntgenographische Untersuchung des Oxyfluorids zeigt, daß die Substanz ein eigenes Gitter hat. Je nachdem, ob das Oxyfluorid bis 550° oder ab 600° hergestellt wird, sind die Intensitäten der Linien auf den Debye-Diagrammen verschieden.

3) Für die Reaktion

$$2\,AlF_3 + 2SiO_2 = \text{Topas} + SiF_4$$

werden sehr scharfe Temperaturgrenzen gefunden, und zwar liegt die Bildungstemperatur des Topases zwischen 750 und 950°. Unterhalb und oberhalb dieser Temperaturen entsteht bei größerem Verlust an Siliciumfluorid ein Produkt, dessen Pulveraufnahme ein dem Mullit sehr ähnliches Gitter zeigt. Dieser mullitähnliche Stoff enthält 5—6 % Fluor.

4) Durch Versuche mit einem Überschuß von AlF_3 oder SiO_2 bestätigt sich der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus für die Topasbildung über die Gasphase des SiF_4 nach folgendem Reaktionsschema:

$$4AlF_3 + 6H_2O = 2Al_2O_3^* + 12HF$$
$$12HF + 3SiO_2 = 3SiF_4 + 6H_2O$$
$$2Al_2O_3^* + SiF_4 + SiO_2 = 2Al_2SiO_4F_2$$
$$4AlF_3 + 4SiO_2 = 2Al_2SiO_4F_2 + 2SiF_4$$

Die scharfen Temperaturgrenzen dürften damit zusammenhängen, daß das SiF_4 einer bestimmten Anregungsenergie bedarf.

5) Versuche, bei denen Topas durch Einwirkung von Siliciumfluorid auf Aluminiumoxyd bzw. auf ein Gemisch von $2Al_2O_3 + 1SiO_2$ hergestellt wird, zeigen, daß für diese Reaktion dieselben Temperaturgrenzen bestehen.

6) Unter bestimmten Bedingungen gelingt es, Topase mit erweitertem Gitter zu erhalten. Es ist unter Berücksichtigung dieser Bedingungen wahrscheinlich, daß diese Erscheinung einem Einbau von Aluminiumoxyd parallel geht. Das Aluminiumoxyd muß dazu in besonderer „aktiver" Form vorliegen. Die Gitteraufweitung erfolgt, wenn Topas bei Gegenwart von überschüssigem Aluminiumfluorid gebildet wird, das durch Hydrolyse oder Reaktion mit Kieselsäure dieses aktive Aluminiumoxyd liefert, oder wenn γ-Aluminiumoxyd bei Temperaturen von 700—800°, bei denen mit α-Aluminiumoxyd noch kein Topas erhältlich ist, mit Siliciumfluorid behandelt wird.

7) Im untersuchten Temperaturbereich bis 1050° wird bei der Reaktion von SiF_4 mit $Al_2O_3 + SiO_2$ kein mullitähnlicher Stoff gebildet. Daraus folgt, daß die Mullitbildung aus AlF_3 und SiO_2 nicht wie die Topasbildung über SiF_4, sondern auf einem anderen Wege — wahrscheinlich durch Reaktion im festen Zustand — vor sich geht. Dafür spricht auch der große Unterschied in den Bildungsgeschwindigkeiten des Topases und dieses mullitähnlichen Stoffes.

Lebenslauf.

Am 14. November 1915 wurde ich, Rolf Schober, als Sohn des Reichsbahnbeamten Albert Schober und seiner Ehefrau Marie, geb. Kaina, zu Berlin-Schöneberg geboren. Nach Besuch der Volksschule daselbst und der Hindenburg-Oberrealschule in Berlin-Lichterfelde bestand ich Ostern 1934 meine Reifeprüfung. Nach Ableisten eines halben Jahres Arbeitsdienstes und eines freiwilligen Jahres bei der Wehrmacht studierte ich von 1935 bis 1938 an der Universität Berlin Chemie. Im Sommersemester 1938 legte ich das Verbandhauptexamen ab. Von diesem Zeitpunkt bis zum August 1939 arbeitete ich an meiner Doktorarbeit, deren völliger Abschluß durch den Beginn des Krieges verhindert wurde. Als Leutnant in einem Infanterieregiment habe ich den Polenfeldzug mitgemacht und stehe seitdem in einem Verband an der Westfront.

Märkische Druckanstalt W. Hentschel K.-G., Berlin N 65